

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КОАГУЛЯЦИЯ БЕЛКОВ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

Д.И. Кривовязенко,

ст. преподаватель каф. электротехнологии БГАТУ

А.Д. Чорный,

ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси», канд. ф.-м. наук

Е.М. Заяц,

профессор каф. электротехнологии БГАТУ, докт. техн. наук, профессор

В статье описано влияние электрического тока на поверхностный потенциал белковой молекулы. Рассмотрены электрическое и температурное поля в молочной сыворотке, ограниченной токопроводящими электродами, разделенными мембраной. Установлено влияние электрического тока на выделение белков из сыворотки, определены технологические параметры электрокоагуляции белков. На основании технологических параметров разработана конструктивная схема электрокоагулятора, обоснованы конструкционные материалы и принцип устройства электрореактора.

Ключевые слова: молочная сыворотка, потенциал, молекула белка, количество электричества, температурное поле, электрореактор, электродная система, мембрана.

The article describes the effect of electric current on the surface potential of a protein molecule. The electric and temperature fields in milk whey limited by the current-carrying electrodes which are separated by a membrane are considered. The influence of electric current on the isolation of proteins from serum was established, and the technological parameters of protein electrocoagulation were determined. On the basis of the technological parameters, the design scheme of the electrocoagulator is developed, the structural materials and the arrangement of the electric reactor are justified.

Keywords: milk whey, potential, protein molecule, amount of electricity, temperature field, electric reactor, electrode system, membrane.

Введение

Беларусь занимает ведущее положение в мире по производству молока. Его переработка дает около 3 млн тонн сыворотки в год, содержащей до 20 тыс. тонн белков [1]. Проблема использования молочной сыворотки состоит в необходимости извлечения из нее полезных компонентов и в первую очередь белков – ценного продукта, теряемого вместе с сывороткой [2]. Кроме того, белки сыворотки сильные загрязнители сточных вод молочных предприятий и окружающей среды, в случае попадания сыворотки в канализацию. Используемыми способами коагуляции извлекается только 40...60 % белков сыворотки при энергоёмкости 0,3-0,4 МДж/кг сыворотки [3, 4]. Проблема может быть решена на основе нового способа коагуляции коллоидных сред, состоящего в воздействии электрическим током на ионный состав сыворотки, потенциал поверхности белковых молекул, энергию их агрегации, слипание и выделение из сыворотки. Извлечение белков при этом составляет 95...98 % при энергоёмкости не более 0,12 МДж/кг сыворотки.

Ряд исследований подтверждают влияние электрического тока на физические и химические изменения в структуре растительного и др. сырья, ведущие к повышению эффективности использования потенциала ве-

ществ, снижению энергозатрат. Несмотря на обширность исследований, в них не уделено внимание описанию механизма электрохимического и электротермического действия электрического тока на коллоидные среды и в частности, на молочную сыворотку и коагуляцию белков, рандомизации действующих факторов и определению приоритетности их использования в технологическом процессе. Не рассмотрено влияние важнейшего фактора электрохимических процессов – количества электричества на коагуляцию белков. Кроме того, не обнаружены в литературе технологические параметры, технические решения и электрооборудование для повышения эффективности использования молочной сыворотки путем электрокоагуляции ее белков.

Целью настоящей работы является повышение эффективности использования молочной сыворотки коагуляцией белков в электрическом поле.

Основная часть

Общая физическая теория коагуляции белков в электрическом поле (теория ДЛФО) [5, 6], не рассматривает механизм, через который электрическая энергия воздействует на коагуляцию коллоидной среды, к которой относят и сыворотку. Необходимо установить физическую и математическую связь

между параметрами электрического поля и основным действующим фактором коагуляции – потенциалом на поверхности коллоидной частицы ϕ_0 или его аналогом дзета-потенциалом ζ . Не менее важна зависимость параметров самой коллоидной среды (состав и концентрация ионов, температура и др.) от химического и термического действия тока.

Упрощенная схема движения сыворотки в электрическом поле коагулятора показана на рисунке 1. Применительно к этой схеме рассмотрено влияние электрического тока на потенциал поверхности белковых молекул и их коагуляцию, температуру сыворотки в электроореакторе, параметры мембраны и другие характеристики процесса.

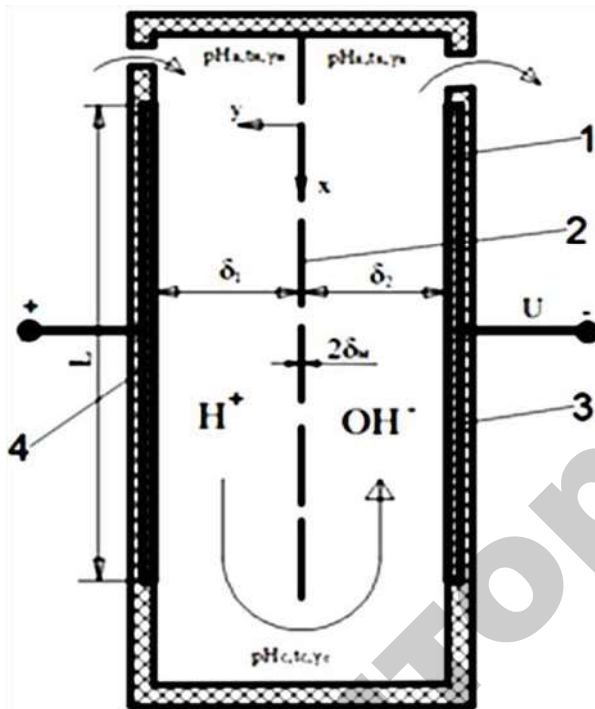


Рисунок 1. Упрощенная схема движения сыворотки в электрическом поле коагулятора: 1, 4 – токопроводящие электроды, 2 – мембрана; 3 – корпус; → – направление движения сыворотки

Согласно теории ДЛФО [5, 6], коллоидные частицы, в данном случае, белки, наиболее интенсивно коагулируют в изоэлектрической точке, когда потенциал поверхности белковых молекул $\phi_0 = 0$. Такое условие наступает при определенном рН сыворотки, своем для каждого вида белков (лактоглобулин – 4,5; лактоальбумин – 5,1; иммуноглобулин – 6,5).

Допустим, что белковая молекула имеет форму шара, покрытого ионами того или иного знака с поверхностной плотностью ρ_0 . Потенциал поверхности шара

$$\phi_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_c} \int \frac{\rho_0}{r} dS, \quad (1)$$

где ϵ_c – диэлектрическая проницаемость белковой среды, Ф/м;

ρ_0 – суммарная плотность поверхностного заряда белковой клетки, Кл/м²;

S – площадь поверхности белковой клетки, м²;

r – радиус клетки, м.

Суммарная плотность поверхностного заряда при учете только ионов H^+ и OH^- составит [7]:

$$\rho_0 = \alpha_b \rho_b - \alpha_a \rho_a = \frac{\rho_b C_{H^+}^2 + K_a (\rho_b - \rho_a) C_{H^+} - \frac{K_a K_w}{K_b} \rho_a}{C_{H^+}^2 + \left(\frac{K_w}{K_b} + K_a \right) C_{H^+} + \frac{K_a K_w}{K_b}}, \quad (2)$$

где ρ_a, ρ_b – поверхностная плотность заряда кислотных и основных групп, Кл/м²;

C_{H^+}, C_{OH^-} – концентрация ионов H^+ и OH^- ;

α_a, α_b – доля диссоциированных кислотных и основных групп;

K_a, K_b, K_w – константы диссоциации кислотной, основной группы и воды, соответственно.

Приравняв в формуле (2) $\rho_0 = 0$, получим оптимальную, с точки зрения коагуляции, концентрацию ионов H^+

$$C_{H^+ opt} = K_a \left(\frac{\rho_a - \rho_b}{2\rho_b} + \sqrt{\frac{(\rho_b - \rho_a)^2}{4\rho_b^2} + \frac{\rho_a}{\rho_b} \frac{K_w}{K_a K_b}} \right). \quad (3)$$

Необходимую концентрацию ионов можно создать электролизом воды, входящей в состав сыворотки, в электрокоагуляторе с нерастворимыми электродами, разделенными мембраной на ионную и катодную зоны (рис. 1).

Изменение концентрации вещества $\Delta C_{k_i(a_j)}^{A(K)}$ за бесконечно малое время dt в некотором объеме среды $V_p^{A(K)}$, в которой течет электрический ток, составляет [7]:

$$\Delta C_{k_i(a_j)}^{A(K)} = \frac{1}{V_p^{A(K)} F} \int_0^t I(\tau) n_{k_i(a_j)}^{A(K)}(\tau) d\tau, \quad (4)$$

где $I(\tau)$ – мгновенная сила тока, протекающего через среду за момент времени $d\tau, A$;

$n_{k_i(a_j)}^{A(K)}(\tau)$ – мгновенное число переноса i -го катиона (j -го аниона) в момент времени $d\tau$;

$V_p^{A(K)}$ – объем обрабатываемой среды в анодной (катодной) зоне, м³;

F – постоянная Фарадея, Кл/моль.

Удельное количество электричества в анодной (катодной) зоне

$$Q_\tau^{A(K)} = I\tau / V_p^{A(K)} = j^{A(K)} \tau / \delta_{1(2)}, \quad (5)$$

где $j^{A(K)}$ – плотность тока, А/м²;

δ – расстояние от электрода до мембраны в катодной (анодной) зонах, м.

Оптимальное количество электричества для коагуляции белков согласно формуле (4)

$$Q_{\text{топт}}^{A(K)} = \Delta C_{k_i(a_j)}^{A(K)} F \tau \int_0^t n_{k_i(a_j)}(\tau) d\tau = \left(\sqrt{\frac{K_a K_w}{K_b}} \pm C_{H^+}^{A_0(K_0)} \right) F \tau \int_0^t n_{k_i(a_j)}(\tau) d\tau, \quad (6)$$

где $C_{H^+}^{A_0(K_0)}$ – концентрация ионов H^+ в катодной и анодной зонах в начальный момент времени.

Таким образом, потенциал поверхности белковой клетки (1) зависит от плотности поверхностного заряда клетки (2), концентрации ионов в сыворотке и в первую очередь H^+ и OH^- . Концентрация последних зависит от количества электричества, протекающего через сыворотку (5). Количество электричества можно регулировать силой тока, временем обработки, напряженностью электрического поля, параметрами электродной системы.

Электрическое и температурное поле характеризуют равномерность, качество и энергоемкость обработки материала. При электрической коагуляции белков нагрев сыворотки – бесполезная трата энергии, кроме того, температура свыше 60°C не способствует, а препятствует коагуляции. Обеспечение ограничения нагрева – одна из задач разработки процесса выделения белков из молочной сыворотки. С этой целью необходимо теоретически определить схему и режим движения сыворотки, величину удельного сопротивления мембраны, напряженности электрического поля, при которых температура сыворотки и ее неравномерность не превышают заданное значение (30°C) при начальной температуре $18...22^\circ\text{C}$.

Теплоперенос в электроореакторе (рис. 1) рассчитывался на основе решения методом конечных разностей [8] двумерного уравнения теплопроводности с учетом конвективной составляющей переноса [9] для течения сыворотки в межэлектродном пространстве. Количество теплоты, выделяемое в сыворотке при действии электрического тока, определялось из решения задачи электростатики. Распределение температуры в анодной и катодной зонах и на поверхности мембраны получено в случае прямо- и противоточного ламинарного и турбулентного движения сыворотки при трех различных удельных электропроводностях мембраны. Установлено, что решающее значение имеет удельная проводимость мембраны, которая наиболее сильно влияет на равномерность температурного поля. При этом изменение средней температуры сыворотки по длине канала от входа до выхода из зоны коагуляции не превышает $8...10^\circ\text{C}$. Температура сыворотки по сечению канала изменяется на $3...5^\circ\text{C}$. Около мембраны она выше, в ядре потока почти не изменяется, а на стенках электродов в тонком подслое уменьшается фактически до температу-

ры окружающей среды. Обобщенные результаты исследований электрического и температурного полей показаны на рисунке 2, из которого определялись допустимые теоретические значения напряженности электрического поля, удельной проводимости мембраны, напряжения на электродах электроореактора.

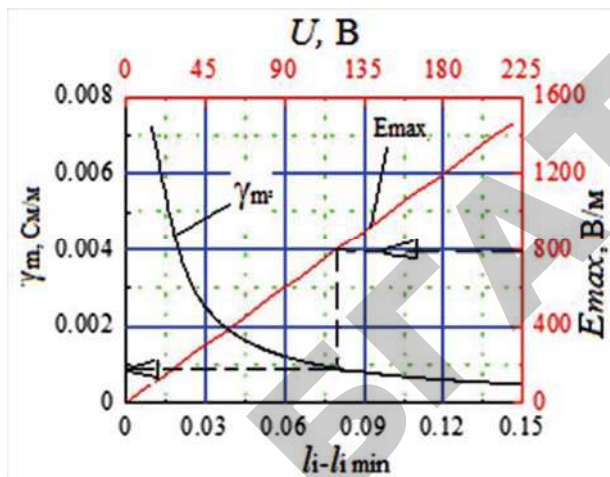


Рисунок 2. Максимальная напряженность электрического поля E_{max} в зависимости от напряжения, проводимости мембраны и геометрических размеров канала

Оптимальные параметры электрокоагуляции найдены многофакторным экспериментом и обработкой результатов статистическими методами. На рисунке 3 показана поверхность отклика (выделение белков) в зависимости от количества электричества Q и плотности тока j . Объем выборки составлял не менее девяти опытов на каждую точку на графике. Поверхность отклика описывает уравнение регрессии

$$K(j, Q) = 0,21Q - 7,9 \cdot 10^{-5} Q^2 + 1,53 \cdot 10^{-8} Q^3 - 215,6 - 0,31j + 0,07j^2 - 1,62 \cdot 10^{-3} j^3 + 1,49 \cdot 10^{-5} j^4. \quad (7)$$

Решение этого уравнения, с целью отыскания координат точки максимума на рисунке 3, дает значения: $Q = 6530$ Кл/кг; $j = 112$ А/м². Адекватность уравнения (7) экспериментальным результатом подтверждена критерием Фишера при достоверности 0,98.

В результате теоретического анализа и на основе экспериментальных данных, технологические параметры, рекомендуемые для электрокоагуляции белков сыворотки, следующие: количество электричества – $6000...7000$ Кл/кг; плотность тока – $90...110$ А/м²; напряженность электрического поля – $600...700$ В/м; продолжительность обработки – $1550...1850$ с. При этих параметрах водородный показатель в анодной зоне обработки изменяется от начального $pH=4,8$ до $3,0...3,5$, в катодной зоне обработки – от $3,5$ до $8...9$. Коагуляция белков составляет $95...98\%$.

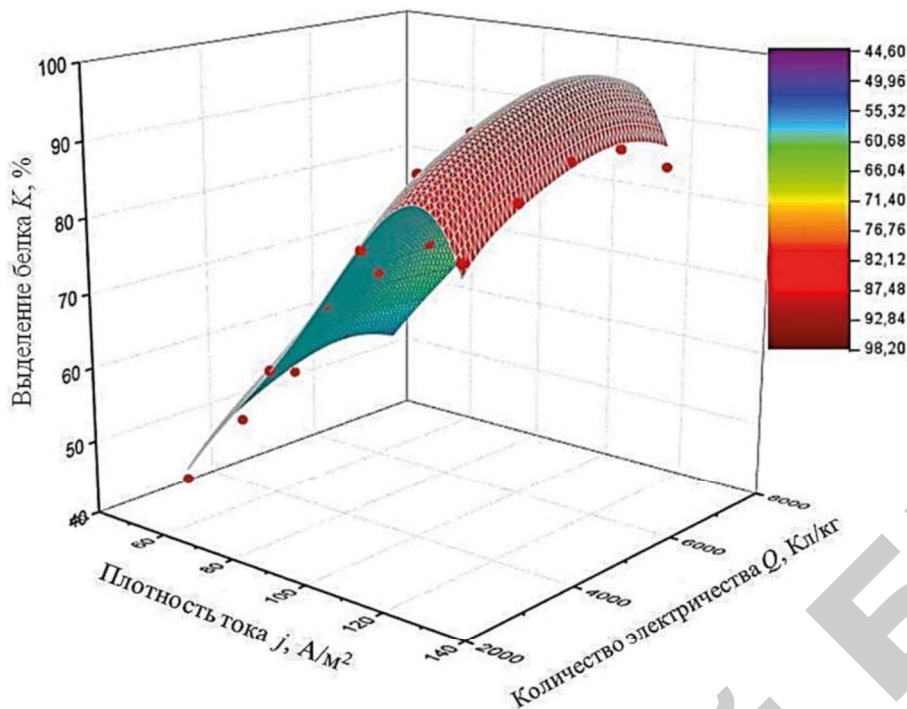


Рисунок 3. Зависимость выделения белка K от плотности тока j и удельного количества электричества Q

На основе технологических параметров разработана принципиальная конструктивная схема электрокоагулятора. Стенки изготовлены из химически нейтрального электротехнического винипласта марки ВНЭ, допускающего температуру до 90 °С. В электрореакторе она не превышает 30 °С. Скорость эрозии электродов из нержавеющей стали 12Х18Н10Т в сыворотке в течение 12 часов испытаний в диапазоне плотности тока от 50 до 125 А/м² составила от 10 до 12 г/(м²·ч). Характер износа катода равномерный, анода – питтинговый. Графит марки ГЭ за это время увеличивает свою массу на 15 %, что обусловлено его гигроскопичностью. Для изготовления электродов использовалась нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, так как механическая непрочность графита значительно увеличивает размеры электрореактора.

Материал мембран выбран по величине скорости изменения электрического сопротивления в процессе коагуляции. Предпочтение отдано полиамидной мембране МИФИЛ-ПАН, удельная объемная электрическая проводимость – 0,007 См/м, что соответствует ограничению теоретического расчета. Удельная теплоемкость мембраны составляет 1449 Дж/(кг·°С).

ными уголками.

Электрокоагулятор работает по следующей схеме.

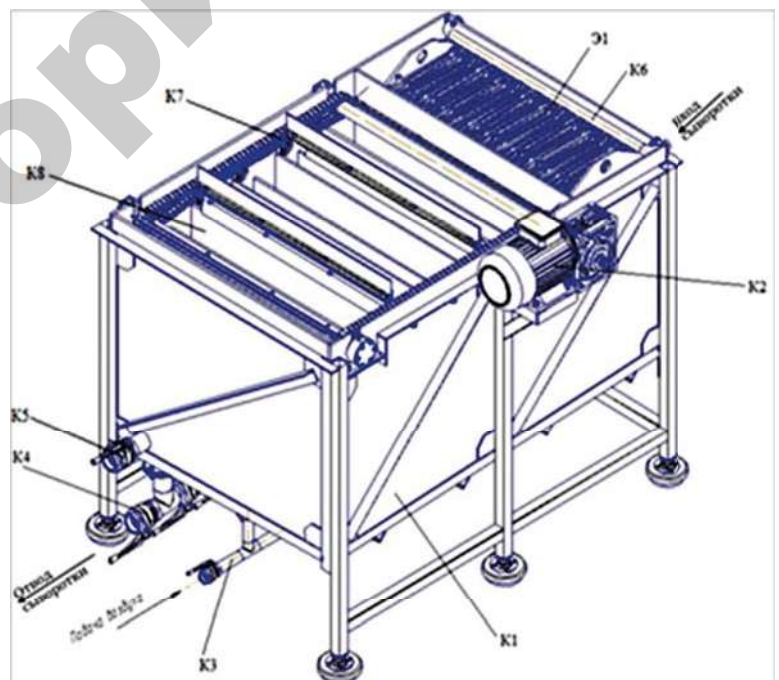


Рисунок 4. Внешний вид электрокоагулятора: $K1$ – корпус коагулятора; $K2$ – электропривод транспортера; $K3$ – трубопровод аэрации; $K4$ – трубопровод слива осадка; $K5$ – трубопровод отвода обработанной сыворотки; $K6$ – трубопровод подачи сыворотки в электрореактор; $K7$ – транспортер перемещения пены в пеносборник; $K8$ – камера сбора пены; Э1 – электрореактор

Молочная сыворотка поступает по трубе К6 и распределительным трубкам в каждую анодную зону между анодом и мембраной электроореактора Э1. Опускается вдоль электрода и мембраны вниз, перетекает под мембраной в катодную зону, в которой поднимается вверх между мембраной и электродом катодом. Сыворотка вместе с хлопьями белков перетекает из одной зоны аэрации в другую и далее. Хлопья белков в виде пены флоатируются пузырьками воздуха вверх, где с помощью скребкового транспортера К7 попадают в пеноприемник К8. Тяжелые фракции белков оседают на дно флотационной камеры. Пену и осадок обычно собирают в специальную емкость.

Электропитание коагулятора осуществляется от заводской сети напряжением 400/230 В. Мощность установки – 10 кВт. Электропитание электроореактора производится от любого серийного выпрямителя постоянного тока на 900 А и с напряжением 12 В. В данном случае использован источник питания ВКРМ-900/12. Аппараты управления установлены в шкафу управления, который ничем не отличается от стандартных решений.

Оценка эффективности электрокоагуляции выполнена в научно-исследовательской аналитической лаборатории БГАТУ и РУП «Институт мясомолочной промышленности» (г. Минск). Во всех случаях подтверждено эффективное влияние электрообработки на выделение белка из сыворотки. При оптимальных параметрах коагуляции из сыворотки выделяется 90...95 % белков в ней содержащихся.

Экономическая оценка электрической коагуляции показывает прибыльность способа от реализации дополнительно выделенного белка и снижения затрат на оплату электроэнергии. Следует отметить, что в расчетах не учитывались возможные доходы от устранения экологической угрозы загрязнения сточных вод.

Заключение

1. Предложен, теоретически обоснован и экспериментально подтвержден на примере молочной сыворотки новый способ электрической коагуляции белков, основанный на влиянии электрического тока на ионный состав коллоидной среды, изменении поверхностного заряда коагулируемых частиц, создании изоэлектрических значений рН, наиболее благоприятных и наименее энергоемких для коагуляции коллоидов. Кинетику изменения ионного состава, рН среды, температуры, степени коагуляции в зависимости от количества электричества и других параметров электрического поля описывают математические уравнения и модель электрокоагуляции.

2. Расчетами и экспериментальными исследованиями установлены наиболее эффективные технологические параметры электрокоагуляции белков молочной сыворотки: количество электричества – 6000...7000 Кл/кг; напряженность электрического поля – 600...700 В/м; плотность тока 90...110 А/м²; изменение рН среды в анодной зоне от начального 3...3,5 до 8...9 в катодной зоне.

3. Установлено влияние параметров электрического поля на физические свойства сыворотки. При обработке количеством электричества 2000...8000 Кл/кг свойства молочной сыворотки изменяются в следующем диапазоне: удельная проводимость от 0,08 до 0,1 См/м; рН от 4,8 до 12; теплопроводность – 0,626 Вт/(м·°С); удельная теплоемкость – 4125 Дж/(кг·°С).

4. Разработаны технические требования к электрокоагулятору, обоснованы конструкционные материалы, изготовлена техническая документация на опытный образец электрокоагулятора. Разработана методика расчета электрокоагулятора. Для изготовления электрокоагулятора рекомендованы: для стенок корпуса – винипласт ВНЭ; электродов – сталь 12Х18Н10Т; разделительной мембраны – полиамидная пленка МИФИЛ-ПАН.

5. Разработанный способ превосходит альтернативные и позволяет увеличить выделение белка на 25...50 % и в целом извлекать из сыворотки более 90 % белков, дополнительные затраты энергии не превышают 0,01 кВт·ч/кг сыворотки. Санитарные показатели сыворотки соответствуют норме.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сельское хозяйство Республики Беларусь: статистический сб. / Национальный статистический комитет Республики Беларусь; редкол.: И.В. Медведева (гл. ред.) [и др.]. – Информационно-вычислительный центр Национального статистического комитета Республики Беларусь, 2019. – 211 с.

2. Беларусь сегодня [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.sb.by/articles/glubokospryatannaya-dobavlennaya-stoimost.html>. – Дата доступа: 12.05.2020

3. Храмов, А.Г. Феномен молочной сыворотки / А.Г. Храмов. – Санкт-Петербург: Профессия, 2011. – 804 с.

4. Храмов, А.Г. Новации молочной сыворотки / А.Г. Храмов. – Санкт-Петербург: Профессия, 2016. – 490 с.

5. Дерягин, Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, 1985. – 398 с.

6. Зонтаг, Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Г. Зонтаг, К. Штрэнге / Л.: Химия, 1973. – 152 с.

7. Заяц, Е.М. Основы электротехнологических методов обработки влажных кормов: монография / Е.М. Заяц. – Минск: Ураджай, 1997. – 216 с.

8. Самарский, А.А. Теория разностных схем: учеб. пособие / А.А. Самарский. – 2-е изд.; испр. – М.: Наука, 1983. – 616 с.

9. Кэйс, В.М. Конвективный тепло- и массообмен / В.М. Кэйс; перевод с англ. И.Н. Дулькина. – М.: Энергия, 1972. – 446 с.

ПОСТУПИЛА В РЕДАКЦИЮ 29.07.2020